

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09047635
PUBLICATION DATE : 18-02-97

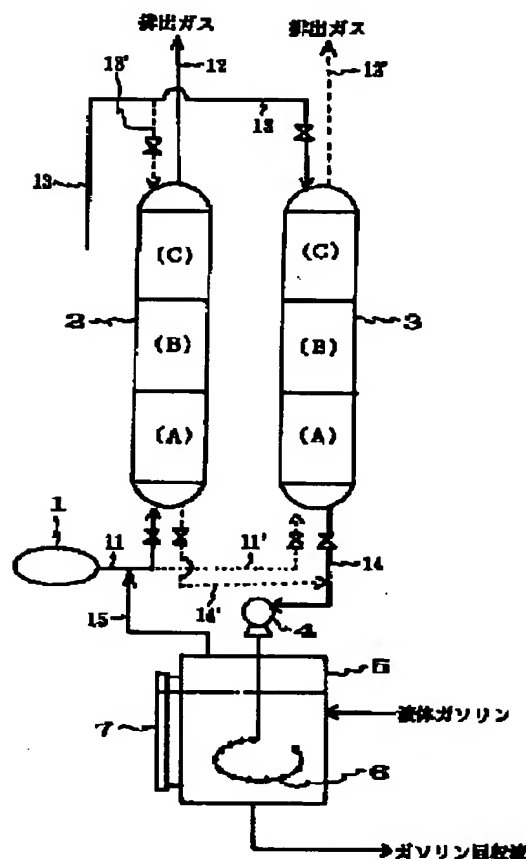
APPLICATION DATE : 09-04-96
APPLICATION NUMBER : 08086517

APPLICANT : KAWAI GIJUTSU KENKYUSHO:KK;

INVENTOR : SUZUKI KENICHIRO;

INT.CL. : B01D 53/72 B01D 53/04 B01D 53/34
B01J 20/10 B01J 20/18

TITLE : TREATMENT AND RECOVERY DEVICE
FOR GASEOUS HYDROGEN
CONTAINED IN WASTE GAS AND ITS
PROCESS



ABSTRACT : **PROBLEM TO BE SOLVED:** To lower the residual concentration of hydrocarbon in exhaust gas in atmosphere by using synthetic zeolites and/or hydrophobic silica gels of specified pore diameters as an adsorbent and filling mixed layers, in which the adsorbent of different pore diameters are mixed, or adsorbents of different diameters respectively as adsorption layers of multiple layer constitution.

SOLUTION: Silica-rich synthetic zeolites of different pore diameters are used as an adsorbent, and three layers respectively composed of synthetic zeolites of approximately 5 μ pore diameter, synthetic zeolites of approximately 7 μ pore diameter and hydrophobic silica gels of approximately 80 μ pore diameter are filled in adsorption columns 2 and 3 along the flow of gasoline vapor containing waste gas. For instance, waste gas containing gasoline vapor of 5-30vol.% is fed from waste gas feed pipes 11 and 11' to the adsorption columns 2 and 3 by a blower or its own pressure. The treated waste gas after completing the adsorption process can be exhausted from the top sections of adsorption columns 2 and 3 into atmosphere through exhaust pipes 12 and 12' as air containing moisture content containing gasoline vapor of 1vol.% or less. The pore diameters of the adsorbents to be used are 4-100 μ .

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(43)公開日 平成9年(1997)2月18日

(51)Int.CL ^o	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/72			B 0 1 D 53/34	1 2 0 D
53/04			53/04	G
53/34	Z A B		B 0 1 J 20/10	D
B 0 1 J 20/10			20/18	B
20/18			B 0 1 D 53/34	Z A B
			審査請求 有	請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平9-86517	(71)出願人	594051622 有限会社システム・エンジニア・サービス 千葉県市川市塩浜4丁目2番43棟601号
(22)出願日	平成8年(1996)4月9日	(71)出願人	595038735 有限会社川井技術研究所 神奈川県横浜市長南区港南台7丁目43番12号
(31)優先権主張番号	特願平7-152708	(72)発明者	田原 弘 神奈川県川崎市宮前区宮前平2-2-27
(32)優先日	平7(1995)5月27日	(72)発明者	川井 利長 神奈川県横浜市長南区港南台7-43-12
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	鈴木 謙一郎 埼玉県狭山市附入曾205-12
		(74)代理人	弁理士 富越 昌明

(54) 【発明の名称】 産業ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収装置及びその方法

(57) 【要約】

【課題】 廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収装置及びその方法を提供すること。

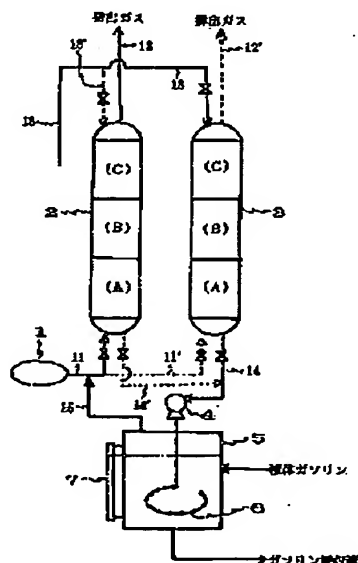
【解決手段】 吸着塔2、3からなる二塔式連続吸着装置を用い、この吸着塔2、3は、孔径を異にする次の吸着剤を充填した3層からなる吸着剤層(A)、(B)、(C)で構成されている。

・吸着剤層(A): 約5オングストロームの孔径を持つ台成ゼオライト

・吸着剤層(B): 約7オングストロームの孔径を持つ台
盛ゼオライト

・吸着剤層(C)：約80オングストロームの孔径を持つ疎水性シリカゲル

ガス状炭化水素含有廃棄ガスを上記吸着塔2、3で処理することで、該ガス状炭化水素の濃度の如何にかかわらず、1vol%以下のクリーンなガスとして大気中に排出することができる。また、本発明に係る装置は、可能可能なポータブル装置とすることができ、



(2)

特開平9-47635

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単塔式ないしは多塔式の吸着装置を用いて廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素を処理・回収する装置において、該吸着装置に充填する吸着剤として、孔径が4～100オングストロームの合成ゼオライト及び／又は疎水性シリカゲルを用い、かつ該吸着剤からなる吸着層が、孔径を異にする前記吸着剤を混合してなる混合層又は孔径を異にする前記吸着剤をそれぞれ多層に充填してなる吸着剤層からなることを特徴とする廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収装置。

【請求項2】 前記の孔径を異にする吸着剤をそれぞれ多層に充填してなる吸着剤層が、廃棄ガス導入側を孔径の小さな吸着剤からなる層とし、順次孔径の大きな吸着剤からなる層とする構成からなることを特徴とする請求項1に記載の廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収装置。

【請求項3】 単塔式ないしは多塔式の吸着装置を用いて廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素を処理・回収する方法において、該吸着装置に充填する吸着剤として、孔径が4～100オングストロームの合成ゼオライト及び／又は疎水性シリカゲルを用い、かつ該吸着剤からなる吸着層が、孔径を異にする前記吸着剤を混合してなる混合層又は孔径を異にする前記吸着剤をそれぞれ多層に充填してなる吸着剤層からなり、前記吸着層にガス状炭化水素含有廃棄ガスを導入して該廃棄ガスを処理し、脱着時に、前記吸着層から排出されるクリーンなガスの一部及び／又は空気でバージし、該バージガスからガス状炭化水素を回収することを特徴とする廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収方法。

【請求項4】 前記脱着手段が、吸着層から排出されるクリーンなガスの一部及び／又は空気でバージしながら同時に真空を併用することを特徴とする請求項3に記載の廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収方法。

【請求項5】 前記バージガスからガス状炭化水素を回収する手段として、廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素と同質の液体炭化水素を用いて洗浄し、該液体炭化水素にガス状炭化水素を吸収せしめることを特徴とする請求項3に記載の廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収方法。

【請求項6】 前記吸着層から大気中に排出されるクリーンなガス中の炭化水素濃度を1vol%以下にすることを特徴とする請求項3に記載の廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収装置及びその方法に関し、特に、光化学スモッグの原因物質の一つであるガス状炭化水素の濃度を1vol%以下にして大気中に放出するため

2

の工業的装置及び方法に係る、廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収装置及びその方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 大気汚染の原因の一つである光化学スモッグがNO_xとガス状炭化水素の反応によって生じることとは、従来から知られている。このため、以前から日本、米国、欧州をはじめとする先進国、最近では台湾、メキシコ、中国、韓国等にいたるまで、発生源の要因となるNO_x及び大気中に含まれる揮発性炭化水素の排出濃度を法的に厳しく規制されており、この規制値をクリアするための工業的規模の装置が各地に多数設置されている。

【0003】 ところで、ガス状炭化水素の発生源として特に問題視されているのは、揮発性炭化水素類を貯蔵する際の荷揚げ時や積み卸し時に貯蔵タンク又は船舶から発生する廃棄ガスであり、また、タンクローリーに積み込む時にローリー車から発生する廃棄ガスである。

【0004】 このようなガス状炭化水素含有廃棄ガスの処理・回収法として、従来から広く用いられている方法は、(1) 特公昭54-8632号公報、特公昭54-5789号公報、特公昭58-022503号公報等に記載の手段による吸収法、(2) ガス分能膜を用いる方法(ガス分能膜法)、(3) -60～-70℃に深冷して凝縮する方法、(4) 活性炭や合成ゼオライトを用いる吸着法、等である。

【0005】 上記(1)～(4)の方法のうち、(1)の吸収法によるガス状炭化水素含有廃棄ガスの処理・回収法は、日本ではもっとも広く使用されている方法である。この吸収法による処理・回収法について、以下説明すると、この方法は、

・ 吸収塔にガス状炭化水素含有廃棄ガスを導入し、該廃棄ガスと有機液体の吸収液とを向流的に気液接触せしめ、廃棄ガス中のガス状炭化水素を吸収液に吸収させる工程、

・ 吸収後のガスを吸収塔の頂部から大気中に放出する工程、

・ ガス状炭化水素を吸収した吸収液を真空容器中にフラッシュ蒸発させ、該吸収液からガス状炭化水素を分離・回収する工程、

・ 分離・回収後の吸収液を再度吸収塔に戻し、循環使用する工程、を含む方法である(前掲の特公昭58-022503号公報参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記(1)の「吸収法によるガス状炭化水素含有廃棄ガスの処理・回収法」では、吸収塔の頂部から大気中に放散されるガス状炭化水素の濃度は、真空容器の真空度によって決定される。従って、吸収塔頂部から大気中に放出されるガス状炭化水素濃度を、例えば日本の各都府県が制定した公害防止条例に基づいて5vol%以下にするためには、30mmHg以下の真空度に保持する必要がある。

(3)

特開平9-47635

3

【0007】ところで、日本を除く欧米先進国、台湾、メキシコ等の諸国では、米国の環境保護局(EPA)が定めた1VOL%以下(38mg/L以下)の排出濃度にすることを義務づけられている。この規制値をクリアーするためには、前記(1)の吸収法を例に取れば、真空容器の真空度を7mmHg以下にする必要があり、特に配管中を流れる吸収液の抵抗ロスを考慮すると2mmHgないしはそれ以下にする必要がある。

【0008】しかしながら、このような真空度で操作する場合、吸収液自身も一部蒸発し、循環使用に耐えられない。一方、2mmHg程度の高真空で、しかも100~2000 m^3/hr の大量の放散ガスを処理する真空ポンプは見当らない。従って、前記(1)の吸収法では、放散ガス中の炭化水素濃度を1VOL%以下にすることは至難であり、未だに実現されていない。

【0009】また、前記(2)のガス分離膜を用いる方法(ガス分離膜法)についても同様であって、廃棄ガス中の炭化水素濃度を1VOL%以下にする技術は、未だ完成されていない。

【0010】一方、前記(3)の-50~-70℃に深冷して液化する方法では、露点に達する迄はガス状炭化水素は液化しない。この方法について詳細に説明すると、廃棄ガス中のガス状炭化水素の濃度が50~100VOL%と高濃度であって、その中のメタン、エタン、プロパン等の軽い成分が少量である場合には、-70℃以下に深冷すれば辛うじてメタン、エタンを除いて露点に達し、1VOL%をキープできる可能性がある。

【0011】しかしながら、廃棄ガス中の炭化水素濃度は、ガソリンなどの炭化水素を貯蔵しないしは出荷する場合、通常5~50VOL%であって低濃度である。そして、ガソリンの場合についていえば、-100℃近くまで深冷しないと1VOL%以下をキープすることができない。なお、-70℃程度であれば冷媒としてメチルクロライドが使用できるが、この冷媒については、最近その毒性が問題となっており、まして-100℃を達成できる冷媒として経済的に使用可能なものが見当たらない。

【0012】従って、廃棄ガス中の炭化水素濃度を1VOL%以下にキープし得る方法としては、現状では、前記(4)の活性炭や合成ゼオライトを用いる吸着法であるが、この方法においても、以下のような問題がある。即ち、活性炭を用いてガス状炭化水素を吸着させる場合の吸着熱は、ガソリンペーパーを例にとれば、10~15KCAL/モルであり、このガス量(ガソリン量)が多いと発生する吸着熱は莫大な量となる。このため、活性炭吸着塔の温度が上昇し、しばしば発火する事故が生じる。

【0013】この事故を防止する手段として、(A)吸着塔に導入する廃棄ガスに空気を混合し、単位時間当りの吸着熱を減少させ、該吸着塔の温度上昇を約60℃以内に保持することが考えられる。しかしながら、廃棄ガスにわざわざ空気で薄めることは、不経済であり、しかも空

4

気の混合による該処理ガスの増加量に比例して吸着塔及び付属装置が大きくなり、経済的に成立しない。

【0014】また、(B)吸着塔を水で冷却し、除熱することも考えられるが、冷却水を使用してもこの水の顕熱しか利用できないので、さほどの冷却効果は期待できないものである。なお、冷却面積を大きくすることも、単に冷却効果のみの理由で吸着塔を必要以上に大きくすることは、経済的ではない。

【0015】更に、(C)四塩化炭素のような沸点の低い不燃性の冷媒による除熱方法も考えられるが、この方法を採用すると、吸着熱を奪って蒸発した四塩化炭素を大気中に放出することができず、この四塩化炭素ペーパーを沸点以下に冷却して再度元の液体四塩化炭素に戻す必要があるが、この方法も経済的ではない。

【0016】一方、活性炭吸着塔の除熱手段として、蒸発潜熱の大きな液状炭化水素(例えば液体ガソリン)を冷媒として使用する方法が開発されており、諸外国で広く採用されている。この方法は、吸着塔の内外部に液状炭化水素の通路を配設し、この中に液状炭化水素を通し、その蒸発潜熱を利用して熱除去を行い、蒸発した炭化水素ガスを同様の液体炭化水素で洗浄して回収する方法である。

【0017】上記方法は、冷却水を使用する場合に比して冷却効果が優れているが、若し液体炭化水素の通路が破損した場合、火災事故につながる恐れがあり、このため、家屋から遠く離して設置する必要があるという欠点を有している。なお、この方法は、消防庁の危殆令その他の法令で厳しく規制されており、それによれば、処理ガス中のガソリンペーパーの濃度は、爆発下限値(約1VOL%)以下とし、脱着装置には水蒸気又は不燃性ガスを使用しなければならない、とされている。

【0018】また、吸着塔の操作方法としては、吸着工程及び脱着工程を交互に切り換えながら運転するのが一般的である。この方法として、

- ・PSA(Pressure Swing Adsorption)サイクル方式、
- ・PTSA(Pressure and Temperature Swing Adsorption)サイクル方式、が従来より知られている。

【0019】PSAサイクル方式とは、脱着工程におけるバージガスとして出口ガスの一部を用いる方法であるが、バージ量が増大して遠隔後の処理が難しいという欠点を有している。また、PTSAサイクル方式とは、脱着手段として電熱加熱などを用いて加熱する方法であるが、この方法では、脱着は加熱によって行われるので、吸着塔全体を加熱、冷却する結果になり、熱の損失が多く、巨額に長時間を要する欠点を有している。

【0020】ところで、ガス状炭化水素の濃度が1VOL%以下の希薄な廃棄ガスの処理法については、公知の活性炭や合成ゼオライトを用いる吸着法が有効であり、このような低濃度の廃棄ガスの処理法としては、この吸着法が一般的である。しかしながら、濃厚なガス状炭化水

(4)

特開平9-47635

5

素を含み、しかも100m³/hr以上という多量の廃棄ガスを処理し、該廃棄ガスから効率よく炭化水素を回収し、且つ大気中に排出するガス中の残存濃度を1VOL%以下にするための経済的な処理・回収装置や処理・回収法が現存しない。

【0021】本発明は、上記の点に鑑み成されたものであって、その目的は、ガス状炭化水素含有廃棄ガスを処理し、該ガス状炭化水素を捕集・回収する装置及びその方法において、該廃棄ガスから効率よく炭化水素を回収すると共に、大気中に排出するガス中の残存濃度を1VOL%以下にし得る、廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収装置及びその方法を提供することにある。また、本発明の目的は、光化学スモッグの原因物質の一つであるガス状炭化水素の濃度を1VOL%以下にして放出するための工業的装置及びその方法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、単塔式ないしは多塔式の吸着装置を使用し、

・該吸着装置に充填する吸着剤として、孔径が4〜100オングストロームの合成ゼオライト及び／又は疎水性シリカゲルを用い、そして、

・該吸着剤からなる吸着層として、孔径を異にする前記吸着剤を混合した混合層又は孔径を異にする前記吸着剤をそれぞれ多層に充填した吸着剤層からなることを特徴とする。

【0023】そして、本発明によれば、廃棄ガス中のガス状炭化水素濃度が希薄である場合はもとより、これまでの吸着法のみでは実現が困難であった「約30VOL%以上の濃度のガス状炭化水素を含む廃棄ガス」をも処理することができ、このような高濃度の場合についても、大気中に排出するガス中の残存炭化水素濃度を1VOL%以下にすることが容易であり、しかも、本発明に係る装置については、これを小型化することができ、可能なポータブル式の装置とすることができるものである。

【0024】即ち、本発明に係る装置は、「単塔式ないしは多塔式の吸着装置を用いて廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素を処理・回収する装置において、該吸着装置に充填する吸着剤として、孔径が4〜100オングストロームの合成ゼオライト及び／又は疎水性シリカゲルを用い、かつ該吸着剤からなる吸着層が、孔径を異にする前記吸着剤を混合した混合層又は孔径を異にする前記吸着剤をそれぞれ多層に充填してなる吸着剤層からなることを特徴とする廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収装置。」(請求項1)を要旨とする。

【0025】また、本発明に係る方法は、「単塔式ないしは多塔式の吸着装置を用いて廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素を処理・回収する方法において、該吸着装置に充填する吸着剤として、孔径が4〜100オングストロ

6

ムの合成ゼオライト及び／又は疎水性シリカゲルを用い、かつ該吸着剤からなる吸着層が、孔径を異にする前記吸着剤を混合した混合層又は孔径を異にする前記吸着剤をそれぞれ多層に充填してなる吸着剤層からなり、前記吸着層にガス状炭化水素含有廃棄ガスを導入して該廃棄ガスを処理し、脱着時に、前記吸着層から排出されるクリーンなガスの一部及び／又は空気でバージし、該バージガスからガス状炭化水素を回収することを特徴とする廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収方法。」(請求項3)を要旨とする。

【0026】以下、本発明に係る装置及びその方法について詳細に説明する。本発明者等は、単塔式ないしは多塔式の吸着装置を用いて廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素を処理・回収する装置及びその方法について、鋭意研究を重ねた結果、この吸着装置に充填する吸着剤の気孔径が、ガス状炭化水素の吸着量に影響を与え、また、このガス状炭化水素の分子の大きさにも関係することを見出し、そして、「気孔径が所定範囲内にある不活性の吸着剤(孔径が4〜100オングストロームの合成ゼオライト及び／又は疎水性シリカゲル)を用いることを特徴とする」本発明を完成したものである。

【0027】即ち、ガス状炭化水素の分子の大きさが一定している場合は、一定の孔径を有する吸着剤を使用すればよいが、例えばガソリンペーパーのようにイソパラフィン、ノルマルパラフィン、オレフィン、ナフテン、アロマテイク等分子の大きさがそれぞれ異なる成分からなるガスを処理する場合、それぞれの大きさに吸着孔を合わせる必要が生じる。

【0028】ところで、活性炭のように孔径の分布が広い範囲にわたっている場合には、上記のような成分をすべて吸着させることができるが、吸着量が多すぎるため、この吸着に伴って多量の吸着熱が発生し、その結果として、吸着層の温度が急激に上昇し、発火する危険性を伴う。従って、活性炭の場合は、前述したように熱を除去する手段が必須要件であるけれども、この熱の除去が容易ではない。

【0029】これに対して、本発明は、前記したように、吸着剤として、所定孔径範囲(4〜100オングストローム)の孔径を異にする合成ゼオライト及び／又は疎水性シリカゲルを用いるものであり、これにより、廃棄ガス中のガス状炭化水素を構成する各分子のそれぞれの大きさに合わせた孔径をもつ合成ゼオライト及び／又は疎水性シリカゲルを組合せて使用することができる。そのため、本発明によれば、廃棄ガス中のガス状炭化水素の吸着量、ひいては吸着熱をコントロールすることができる。その結果、吸着装置全体の吸着層の熱分布を一様にすることができ、吸着熱による急激な温度上昇を防止して該吸着装置の安全性に万全を期すことができる、という作用効果が生じる。

【0030】活性炭を使用する従来法では、この吸着層

(5)

特開平9-47635

7

内に砂利や石或いは不燃性で熱容量の大きな粒状無機物質等を投入し、これにより吸着層内で生じる局部加熱を分散させる方法が提案されている。しかし、「使用する吸着剤の吸着孔径を被吸着分子に合わせる」ことを意図する本発明に係る装置及びその方法において、実プラントを運転させて吸着層内の温度分布を詳細に調査してみると、吸着層全体にわたって温度がほぼ均一になっていることが分かった。

【0031】この「吸着層全体にわたる温度の均一化」について、後記する本発明に係る方法の実施例を参照して更に説明すると、吸着剤層(A)【孔径：約5オングストロームの合成ゼオライトからなる吸着剤層】でガス状炭化水素を吸着する時に発生する熱は、吸着孔径の制限によって決まったガス状炭化水素の分子しか吸着しない。そのため、この吸着剤層(A)で発生する熱量は、たいした量ではない。同様なことが次の吸着剤層(B)、吸着剤層(C)についてもいえる。即ち、本発明によれば、吸着熱の分散化が図られており、吸着層内を流れるガス流の中で混然一体化することで、吸着装置の上から下迄ほぼ均一な温度になっているものである。

【0032】本発明では、前記したように、これまでの吸着法のみでは実現が困難であった約30vol%以上の高濃度のガス状炭化水素を含む廃棄ガスをも処理することができ、この場合においても、吸着層全体にわたって温度をほぼ均一にすることができるばかりでなく、このような高濃度の被処理ガス(廃棄ガス)の場合においても、大気に排出するガス中の残存炭化水素濃度を1vol%以下にすることができるものである。

【0033】これに対して、公知の吸収法又はガス分離膜法は、濃厚なガス状炭化水素を含む放散ガスを処理するのに好適であるが、前記したとおり、放散ガス中の炭化水素濃度を1vol%以下にする技術は完成されていない。なお、この吸収法又はガス分離膜法によれば、処理後に大気中に放出するガス中の該濃度は、通常2〜5vol%である。

【0034】また、公知の吸着法の利点は、吸着熱の発生が少ない希薄なガス状炭化水素を含む放散ガスを処理する場合に有効であり、この場合、通常入口の該濃度が1vol%以下、出口の該濃度がppmのオーダーである。この吸着法の欠点は、前記したとおり、濃厚なガス状炭化水素を含む放散ガスを処理する場合、多量の吸着熱が発生するという点である。

【0035】この吸着熱を除去する冷媒として、蒸発潜熱の大きな液体炭化水素(例えば液体ガソリン)を用いる方法が開発されているが、前記したとおり危険を伴う。また、冷媒として、水又は低沸点で不燃性の四塩化炭素等を用いることも考えられるが、前記したとおり、水の場合、所望する冷却効果は期待できず、また、四塩化炭素等の場合、吸着熱を奪って蒸発した四塩化炭素等を大気中に放出することができず、沸点以下に冷却して再度

8

元の液体に戻す必要があり、経済的ではない。

【0036】本発明では、単塔式ないしは多塔式の吸着装置を用いて廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素を処理・回収する装置及びその方法において、前記したように、吸着熱の発生による吸着層での急激な温度上昇をさけるため、吸着剤を従来から汎用されている可燃性の活性炭から「所定孔径範囲(4〜10オングストローム)で孔径を異にする不燃性の合成ゼオライト及び/又は疎水性のシリカゲル」に換え、そして、この合成ゼオライト及び/又は疎水性シリカゲルからなる吸着剤の孔径と吸着量とを制御することによって、吸着層の温度を任意にコントロールすることができるようにしたものである。

【0037】本発明において、吸着剤として使用する「合成ゼオライト」としては、特に限定するものではないが、シリカリッチの合成ゼオライト(特に活性シリカ)が好ましい。一方、本発明で使用する「疎水性シリカゲル」は、水分は吸着しない疎水性のものであって、親油性のものである。この疎水性シリカゲルの孔径は、通常はランダムであり、不燃性であることを除けば、その吸着孔の分布は、ほぼ活性炭に似ており、吸着挙動も活性炭と相似している。

【0038】従って、本発明において、孔径を異にする吸着剤を多段に充填する場合には、疎水性シリカゲルを被処理ガス(廃棄ガス)の吸着層の最終段(排出側)に配置することがより効果的である。これによって、吸着工程を簡素化し、且つ装置自体を小型化することが可能となり、そして、これまで実現が困難であった濃厚なガス状炭化水素を含む廃棄ガスについても、希薄ガスの場合と同様、大気中に排出するガス中の残存炭化水素濃度を1vol%以下にすることが容易であり、極めて経済的に有利なシステムを構築することができる。

【0039】特に、本発明に係る上記システムは、現在日本で法的規制の下に行われている「ガソリンスタンドと給油所を往復するタンクローリー車が荷を降ろした際に空になった車にガソリンペーパーを戻して給油所に戻す場合(リターン方式)」や、既にアメリカでは排出規制が始められている「町なかのガソリンスタンドで自動車に給油する場合」及び「自動車の給油口から発生するガソリンペーパーを処理する場合」などに好適に利用できる。

【0040】即ち、ガソリンスタンドにおいては、設備の監視体制まで手が回らないため、安全性と操作の簡便性が最も重視される。要するに、監視していなくとも、ボタン一つで自動的に発・停止し、且つ安価で場所をとらない安全性の高い公営防止機器の開発が望まれているが、本発明に係る装置及びその方法は、この要望に完全に沿うものである。

【0041】なお、本発明に係る装置及びその方法において、前記した公知のPSA法やPTSA法を適用することができ、その他VSA法、VTSA法なども適用す

9

ることができ、これらの適用も本発明に包含されるものである。また、本発明は、ガソリン蒸気含有放散ガスの処理・回収に好適であるが、その他ベンゼン、アセトン、メタノールなどの低沸点の炭化水素を含む放散ガスにも適用でき、これらへの適用も本発明に包含されるものである。さらに、本発明は、単塔式ないしは多塔式の吸着装置を用いたものであり、具体的には、次の実施例に記載の二塔式連続吸着装置への適用が好ましいが、本発明は、この二塔式連続吸着装置にのみ限定されるものではない。

【0042】

【実施例】次に、本発明に係る装置及びその方法の実施例を挙げ、本発明を詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0043】（本発明に係る第1の実施例装置）図1

は、本発明の一実施例（第1の実施例装置）であるガス状炭化水素の処理・回収装置のフローシートを示す図である。この第1の実施例装置は、実験室規模の装置であって、図1に示すように、吸着塔2及び吸着塔3からなる二塔式連続吸着装置であって、この吸着塔2、同3は、孔径を異にする吸着剤（孔径：4～100オングストロームのシリカリッチの合成ゼオライト）を用いた3層からなる吸着剤層（A）、（B）、（C）で構成されている。

【0044】なお、図1において、1はガソリンベーパー含有廃棄ガス発生源、4は脱着後のバージガスを吸引する真空ポンプ、5はガソリン回収器、6は脱着後のバージガスをガソリン回収器5に分配するための分配管、7は液面計である。また、11、11'は廃棄ガス送気管、12、12'は排出管、13、13'はバージ用ガス送気管、14、14'は脱着後のバージガス送気管、15はガソリン回収器5からの排気ガスを廃棄ガス送気管11に戻す返送管である。

【0045】（第1の実施例装置を用いた第1の実施例）次に、本発明に係る方法の第1の実施例について説明する。なお、この実施例は、上記図1に示す第1の実施例装置を使用し、5～30VOL%のガソリンベーパーを含む廃棄ガスを処理して1VOL%以下のクリーンなガスとして大気に放出し、一方、この廃棄ガス中のガソリンベーパーを回収する例である。

【0046】第1の実施例では、吸着剤として孔径の異なるシリカリッチの合成ゼオライトを使用し、図1に示すように、3層からなる吸着剤層（A）、（B）、（C）で構成される吸着塔2、3を使用した。具体的には、ガソリンベーパー含有廃棄ガスの流れに沿って、最初の吸着剤層（A）は、約5オングストロームの孔径を持つシリカリッチの合成ゼオライト【東ソー社製の「ZSM5（商品名）」：X型ゼオライト】、次の吸着剤層（B）は、約7オングストロームの孔径を持つシリカリッチの合成ゼオライト【東ソー社製のY型ゼオライト】

(6)

特開平9-47635

19

最後の吸着剤層（C）は、約80オングストロームの孔径を持つ疎水性シリカゲル【富士シリシア化学社製の「Q-10（商品名）」】から成っている。

【0047】第1の実施例では、5～30VOL%のガソリンベーパーを含む廃棄ガス発生源1から排出される廃棄ガスを、フロー（図示せず）又は自圧で、廃棄ガス送気管11、11'より上記吸着剤層（A）、（B）、（C）から成る吸着塔2、3に送気する。なお、吸着塔2、3は、吸着工程と脱着工程とを交互に切り替えながら運転するが、この切り替え時間は3～10分である。

【0048】吸着工程を終えた処理済みの廃棄ガスは、吸着塔2（脱着工程に切り替えた後は吸着塔3）の頂部から、排出管12（または排出管12'）を介して、1VOL%以下のガソリンベーパーを含む湿分のある空気（クリーンなガス）として大気中に放出する。

【0049】一方、吸着工程を終えた後の吸着塔2（吸着工程に切り替えた後は吸着塔3）にバージ用ガス送気管13'（又は同13）を介してバージ用ガス（空気）を送気し、真空ポンプ4で吸引することにより脱着させる。

（この真空ポンプ4は、約25TORRで運転した。）脱着後のガソリンベーパー含有バージガスは、送気管14'（又は同14）を介してガソリン回収器5に送気し、分配管6を通過して液体ガソリンと接触させ、液体（ガソリン回収液）としてバージガス中のガソリンベーパーを回収する。

【0050】ガソリン回収器5からの排気ガス中には、僅かのガソリンベーパーが残存するので、返送管15を介して再度廃棄ガス送気管11に戻し、廃棄ガスと一緒にして吸着処理を行う。なお、ガソリン回収器5には、液体ガソリンの位置を検出するための液面計7が取り付けられている。また、吸着剤層（A）、（B）、（C）の温度は、いずれも運転中は約40℃に保たれている。即ち、吸着剤層（A）、（B）、（C）において、吸着熱の分散化が図られており、吸着塔2（同3）の上から下迄ほぼ均一な温度（約40℃）に保持されている。

【0051】図2は、第1の実施例による運転データを示す図である。この図2から明らかなように、第1の実施例によれば、廃棄ガス中のガソリンベーパー濃度が5～30VOL%の範囲内で変化しても、いずれの場合でも大気中に放出されるガス中のガソリンベーパー濃度は、0%であった。

【0052】（本発明に係る第2の実施例装置）図3は、本発明の他の実施例（第2の実施例装置）であるガス状炭化水素の処理・回収装置のフローシートを示す図である。この第2の実施例装置は、前掲の図1に示す実験室規模の装置と異なり、商業規模の実験プラントにおけるガス状炭化水素の処理・回収装置（実装置）である。

【0053】この第2の実施例装置（商業規模の実験プラント）は、図3に示すように、吸着塔C-01及びC-02が

50

11

らなる二塔式連続吸着装置であって、それぞれの容積は径が1150mm、高さが2500mmである。この内部は二重円筒で構成されており、外側の円筒の厚みは415mmであり、この外側の円筒中に孔徑を異にする吸着剤が三層に充填されている。

【0054】具体的に説明すると、最下層に約5オングストロームの孔徑を持つZSM5(京ソー社製のX型合成ゼオライト;商品名)、中段に約7オングストロームの孔徑を持つY型合成ゼオライト(京ソー社製)、最上段に平均で約50オングストロームの孔徑を持つ疏水性シリカゲルであるCARACT-Q-10(富士シリシア化学社製;商品名)が合計で約1200kg充填されている。また、内側の円筒中には、上記吸着剤層を外側から冷却するための冷却水が循環しており、更に吸着剤層の中心部には、8インチ(20.32cm)の冷却水用蛇管が埋め込まれている。冷却水は合計で約100L/分である。

【0055】(第2の実施例装置を用いた第2の実施例)次に、本発明に係る方法の第2の実施例について説明する。なお、この第2の実施例は、上記図3に示す第2の実施例装置(装置)を使用し、最大50vol%の濃度のガソリンベーパーを含む廃棄ガス約120m³/Hrを処理して、ガス状炭化水素が0.1vol%以下のクリーンなガスとして大気に放出し、一方、この廃棄ガス中のガソリンベーパーを回収する例(装置を使用し商業規模で行った例)である。

【0056】図3では省略しているが、第2の実施例では、廃棄ガス(HCガス)は、タンクローリー車へガソリンの積み込みが開始されると、出荷用ローディングアームと併設されているベーパー捕集配管を経て、自圧にて吸着塔C-01(脱着に切り換え後はC-02)に送り込まれる。そして、ローリーへのガソリン積み込みが始まると同時にベーパー捕集管に取り付けた駆動弁の差圧信号によって直ちに始動する。

【0057】図3に示した実施例の運転では、平均で約80m³/Hrの廃棄ガス(HCガス)が吸着塔内に流入し、三層に充填された吸着剤に順次接触して、廃棄ガス中の炭化水素ベーパーの99.9%以上が吸着される。一方、炭化水素ベーパーを殆ど含まない廃棄ガス(HCガス)は、吸着塔上部よりFA(フレイムアレスター)を通過して大気中に排出される。

【0058】C-01とC-02の2つの吸着塔は、吸着操作と脱着操作が交互に自動的に切り換えられる。即ち、一方の吸着塔で吸着運転が行われている間、片方の吸着塔では、完全ドライ型の真空ポンプVP-01(堀技研社製;能力10m³/分)によって、吸着した炭化水素ベーパーの脱着運転が行われる。この際、同時に調整ユニットを通じて、吸着塔から大気に排出されるクリーンな廃棄ガスの一部が脱着塔のバージガスとして併用される。

【0059】吸着と脱着の切り換え時間は5分であり、真空状態にある脱着塔を常圧に戻し、そして、吸着操作

(7)

特開平9-47635

12

に移行させる際に要する均圧時間は1分である。また、吸着剤層の温度は、外気温度が35℃に対して+4℃以内の上昇である。

【0060】バージ排ガスから炭化水素ベーパーを回収するガソリンベーパー回収塔C-03(以下単に「回収塔C-03」という)は、前述した真空ポンプVP-01が稼働すると同時に始動する。そして、ガソリンベーパーを約85vol%含有するバージ排ガスは、回収塔C-03の頂部から導入される「フレッシュな液体ガソリン」と、回収塔C-03内の充填材層(アルミ製ボールリングからなる充填材)を介して、向流接触し該液体ガソリンに吸収される。なお、「フレッシュな液体ガソリン」は、既設ガソリン貯槽(図示せず)からガソリン供給ポンプP-01により5KL/Hrの割合で回収塔C-03の頂部に導入される。

【0061】ガソリンベーパーを吸収した液体ガソリンは、回収塔C-03の塔底に溜まり、ガソリン回収ポンプP-02により、既設ガソリン貯槽(図示せず)へ回収製品(回収ガソリン)として移送される。

【0062】更に具体的に、図3に示す装置の自動運転の手順に基づいて、第2の実施例を詳細に説明する。まず、図3に示す装置を稼働させる前に、回収塔C-03へ「フレッシュな液体ガソリン」を供給する供給元弁及び回収ガソリン貯槽の元弁を「開」にし、液体ガソリンを装置まで導入しておく。同時にユーティリティライン〔計装空気、窒素(N₂)、補給水(水)〕の元弁を開いて装置にまで導入しておく。

【0063】次に、制御盤(図示せず)の自動運転ボタンを押して始動準備を完了させる。そして、タンクローリー車へのガソリンの積み込みが開始されると、ベーパー捕集管の差圧信号により装置が自動的に始動し、吸着塔C-01及びC-02において、廃棄ガス中に含まれるガソリンベーパーの吸着が行われる。吸着系始動とほぼ同時に真空ポンプVP-01が順次起動し、脱着を必要とする側の吸着塔内のガソリンベーパーの脱着が行われる。この際、前記したバージガスが併用される。

【0064】真空ポンプVP-01が運転されると、少し遅れてガソリン供給ポンプP-01が始動し、供給ガソリンラインの自動弁HCが開き、回収塔C-03の頂部から「フレッシュな液体ガソリン」が散布され、該塔C-03の底部から導入されるバージ排ガスと、アルミ製のボールリングを介して、向流接触しながら回収運転が開始される。

【0065】回収塔C-03の塔底に溜まった液体ガソリンは、回収塔C-03の液面を上昇させ、液面スイッチLISが「H」レベルになれば、ガソリン回収ポンプP-02が始動し、「L」レベルになれば、停止する間欠運転が行われる。バージ排ガス中のガソリンベーパーを吸収した液体ガソリンは、既設ガソリン貯槽(図示せず)に移送する。

【0066】タンクローリーへのガソリンの出荷が終了し、ガソリン出荷ポンプが停止した時点より15分間は、吸着塔の脱着を目的として装置の運転を継続し、その後

50

(8)

特開平9-47635

13

自動停止になる。なお、ガソリン回収ポンプP-02は、回収塔C-03の液面が「L」レベル以上にあった場合、

「L」レベルになる迄運転される。装置が自動停止すると、バキュームブレイク操作が自動的に行われる。

【0067】バキュームブレイク後は、吸着塔の圧力スイッチPISにより大気圧になる迄空気を供給し、自動閉止される。バキュームブレイク終了後は、「バキュームブレイク表示灯」とガソリン回収ポンプP-02の「運転表示灯」が消灯したことを確認し、制御盤のメインスイッチを「OFF」にする。続いて、ガソリン供給ライン等の各弁を閉止して、廃棄ガスに含まれるガス状炭化水素の処理・回収作業を終了する。

【0068】この第2の実施例(実装置を使用し商業規模で行った例)においても、前記第1の実施例(実験室規模の例)の場合と同様の運転データ(前掲の図2参照)実測され、最大50VOL%の濃厚なガソリンベーパーを含む廃棄ガス約120m³/Hrを処理して、ガス状炭化水素が0.1VOL%以下のクリーンなガスとして大気に放出しうることが確認された。

【0069】

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり単塔式ないしは多塔式の吸着装置を使用し、

・該吸着装置に充填する吸着剤として、孔径が4~100オングストロームのシリカリッチの合成ゼオライト及び/又は疎水性シリカゲルを用い、そして、

・該吸着剤からなる吸着層として、孔径を異にする前記吸着剤を混合した混合層又は孔径を異にする前記吸着剤をそれぞれ多層に充填した吸着剤層からなる

ことを特徴とし、これにより、濃度の如何にかかわらず、ガス状炭化水素を含む廃棄ガスを処理し、大気中に排出するガス中の残存炭化水素を1VOL%以下にすることが容易にできる、という顕著な効果が生じる。

【0070】しかも、本発明に係る装置は、可搬可能なポータブル式の装置とすることもでき、その工業的価値は極めて大きいものである。また、本発明によれば、大気汚染物質であるガス状炭化水素の処理において、従来法では到底達成できなかった「米国の環境保護局(EPA)

14

A)が定めた1VOL%以下の規制値」を完全にクリアーできるのみならず、更に厳しくこの数値を半分以下にすることを発意したEPAの措置に対しても、充分対応できる運転実績を得たものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるガス状炭化水素の処理・回収装置(第1の実施例装置)のフローシートを示す図。

【図2】本発明の第1の実施例による運転データを示す図。

【図3】本発明の他の実施例であるガス状炭化水素の処理・回収装置(第2の実施例装置)のフローシートを示す図。

【符号の説明】

1 廃棄ガス発生源

2、3 吸着塔

4 真空ポンプ

5 ガソリン回収器

6 分配管

7 液面計

11、11' 廃棄ガス送気管

12、12' 排出管

13、13' バージ用ガス送気管

14、14' 脱着後のバージガス送気管

15 返送管

(A)、(B)、(C) 孔径を異にする吸着剤を用いた吸着剤層

C-01、C-02 吸着塔

C-03 回収塔

FA フレームアレスター

VP-01 完全ドライ型の真空ポンプ

P-01 ガソリン供給ポンプ

P-02 ガソリン回収ポンプ

HC 供給ガソリンラインの自動弁

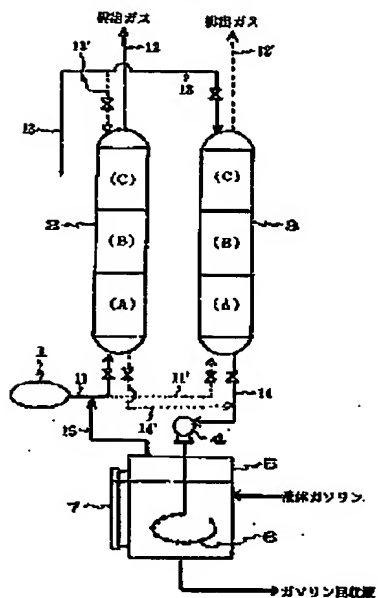
LIS 液面スイッチ

PIS 吸着塔の圧力スイッチ

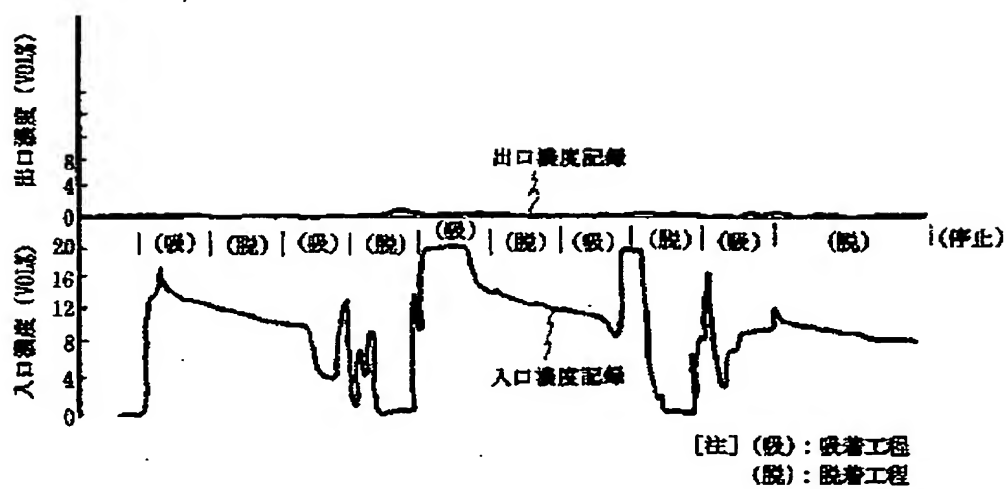
(9)

特開平9-47635

【図1】



【図2】



(10)

特開平9-47635

【図3】

